



PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 29/04, C07D 301/12, B01J 38/70, 29/90		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/18555 (43) Date de publication internationale: 7 mai 1998 (07.05.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP97/05688		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Date de dépôt international: 9 octobre 1997 (09.10.97)			
(30) Données relatives à la priorité: 9600912 25 octobre 1996 (25.10.96) BE			
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): SOLVAY [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE).			
(72) Inventeur; et		Publiée	
(75) Inventeur/Déposant (<i>US seulement</i>): GILBEAU, Patrick [BE/BE]; Chemin des Dames 64, B-7090 Braine-le-Comte (BE).		Avec rapport de recherche internationale.	
(74) Mandataires: VANDE GUGHT, Anne etc.; SOLVAY, Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE).			

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING CATALYSTS

(54) Titre: PROCEDE DE REGENERATION DE CATALYSEURS

(57) Abstract

The invention concerns a method for regenerating titanium silicalite catalysts used in particular in the oxidising reactions of saturated hydrocarbons or epoxidation of olefins by treatment with a liquid solution containing an oxidising agent.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de régénération d'un catalyseur de type silicalite au titane utilisé notamment dans des réactions d'oxydation d'hydrocarbures saturés ou d'époxydation d'oléfines par traitement par une solution liquide contenant un agent oxydant.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé de régénération de catalyseurs

La présente invention a pour objet un procédé de régénération de catalyseurs de type silicalite au titane, catalyseurs utilisés notamment dans des réactions entre du peroxyde d'hydrogène et un co-réactif organique.

Il est connu d'utiliser une silicalite au titane comme catalyseur, notamment 5 dans des réactions d'oxydation d'hydrocarbures saturés pour former des alcools ou des cétones, comme décrit dans la demande de brevet européen EP-A-376453 ou dans des réactions d'époxydation d'oléfines, comme décrit dans la demande de brevet EP-A-100119 ou encore dans des réactions d'hydroxylation de composés aromatiques comme signalé dans la demande EP-A-200260.

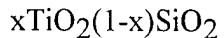
10 L'activité de ces catalyseurs chute cependant rapidement. Il apparaît dès lors essentiel de disposer d'un moyen de les régénérer afin de pouvoir les utiliser de manière répétée.

15 La demande de brevet JP 03/114536 décrit un procédé de régénération de catalyseurs de type silicalite au titane par lavage avec du méthanol, des cétones ou du benzène. Ce procédé de régénération ne permet cependant pas de récupérer rapidement et totalement l'activité catalytique initiale du catalyseur.

La présente invention a pour but de procurer un procédé de régénération de catalyseurs de type silicalite au titane qui soit plus efficace que le procédé connu.

En conséquence, l'invention concerne un procédé de régénération d'un 20 catalyseur de type silicalite au titane, comprenant un traitement du catalyseur usagé avec une solution liquide, qui se caractérise en ce que la solution liquide comprend au moins un agent oxydant choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et les composés peroxydés organiques. Des exemples de peroxydes organiques utilisables dans le procédé selon l'invention sont l'acide performique, 25 l'acide peracétique et l'acide perfluoroperacétique. Le peroxyde d'hydrogène est préféré.

Les catalyseurs de type silicalite au titane auxquels s'applique le procédé de régénération selon l'invention sont des matériaux synthétiques cristallins de structure analogue à celle des zéolites, comprenant des oxydes de silicium et de 30 titane et caractérisés par une bande d'absorption infrarouge à environ 950-960 cm⁻¹. Leur formule générale est typiquement :



dans laquelle x est compris entre 0,0001 et 0,5, de préférence entre 0,001 et 0,05.

Des matériaux de ce type, connus sous le nom de TS-1, présentent une structure zéolitique cristalline microporeuse analogue à celle de la zéolite ZSM-5.

Les propriétés et les principales applications de ces composés sont connues

5 (B. Notari ; Structure-Activity and Selectivity Relationship in Heterogeneous Catalysis ; R.K. Grasselli and A.W. Sleight Editors ; Elsevier ; 1991 ; p. 243-256). Leur synthèse a été étudiée notamment par A. Van der Poel et J. Van Hooff (Applied Catalysis A; 1992; Volume 92, pages 93-111). D'autres matériaux de ce type ont une structure analogue à celle de la zéolite bêta ou de la zéolite ZSM-11.

10 La solution liquide de régénération peut être essentiellement constituée de l'agent oxydant. En variante, elle peut en outre comprendre un additif ou un solvant de l'agent oxydant, c'est-à-dire un composé avec lequel l'agent oxydant est totalement miscible. Le cas échéant, ledit additif ou solvant doit être inerte vis-à-vis de l'agent oxydant, dans les conditions de la régénération. Un solvant

15 polaire tel qu'un solvant halogéné, par exemple du trichlorométhane, ou de l'eau convient bien comme solvant de l'agent oxydant. L'eau est particulièrement avantageuse. Lorsque le catalyseur usagé a été utilisé dans une réaction mettant en oeuvre du peroxyde d'hydrogène et un co-réactif organique, le traitement de régénération est généralement effectué en absence substantielle du co-réactif

20 organique.

La solution liquide ne contient généralement pas plus que 90 % en poids d'agent oxydant. De préférence, une solution ne contenant pas plus de 50% en poids d'agent oxydant est utilisée. De manière particulièrement préférée, une solution ne contenant pas plus de 20 % en poids d'agent oxydant est utilisée.

25 Généralement, la solution liquide contient au moins 0,5 % en poids d'agent oxydant. Avantageusement, elle en contient au moins 1 %.

Une solution tout particulièrement préférée dans le procédé selon l'invention est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène titrant de 1 à 10 % en poids de peroxyde d'hydrogène, de préférence de 2 à 5 % en poids de peroxyde

30 d'hydrogène.

Le traitement du catalyseur par la solution liquide de régénération peut être réalisé par tout moyen adéquat, par exemple par immersion du catalyseur dans la solution liquide lorsque celui-ci se trouve à l'état de particules dispersées ou par passage de ladite solution à travers le lit du catalyseur lorsque celui-ci est mis en oeuvre en lit fixe. Généralement, on utilise de 0,25 à 50 litres de solution liquide

par kilo de catalyseur à traiter. De préférence, on en utilise de 0,5 à 10 litres par kilo de catalyseur.

L'agent oxydant peut être introduit lors du traitement de manière continue, de manière discontinue (par introductions successives de plusieurs doses d'agent oxydant) ou par introduction d'une seule dose d'agent oxydant au début du traitement.

On préfère opérer de manière continue ou discontinue avec introductions successives. Ceci permet d'une part de maintenir la concentration en agent oxydant constante, et, d'autre part, de limiter le risque d'une décomposition de l'agent oxydant difficile à contrôler. En outre, cela permet d'éviter des phénomènes explosifs.

Le traitement du catalyseur par la solution liquide se fait généralement à une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition de la solution. Une température de régénération d'au moins 50 °C et ne dépassant pas 100 °C est préférée. Un traitement par une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à une température proche d'environ 90 °C a donné d'excellents résultats.

La pression à laquelle est mené le procédé selon l'invention n'est pas critique en elle-même dès lors qu'elle est suffisante pour maintenir la solution essentiellement sous forme liquide.

Le temps de traitement est variable selon l'état de désactivation du catalyseur. Il est généralement compris entre 10 minutes et quelques heures. D'excellents résultats ont été obtenus avec un temps de traitement ne dépassant pas 2 heures.

De manière avantageuse, le procédé de régénération du catalyseur comprend un lavage du catalyseur préalablement au traitement par la solution liquide contenant l'agent oxydant afin d'éliminer substantiellement tous les composés avec lesquels le catalyseur a été en contact dans la réaction dans laquelle il a été mis en oeuvre. Le lavage consiste à mettre en contact le catalyseur avec de l'eau ou avec un composé organique. Les composés organiques sont préférés. Ceux-ci permettent en effet d'éviter la formation de deux phases distinctes. En outre, ils présentent une solubilité élevée des composés organiques responsables de la désactivation des catalyseurs. Les composés organiques peuvent être choisis parmi les diluants organiques aliphatiques, cyclique, aromatiques, alcooliques. Ils contiennent de préférence jusqu'à 20 atomes de carbone. Les alcools conviennent bien. Le méthanol est particulièrement préféré. Il peut s'avérer intéressant

d'utiliser, pour le lavage, le diluant mis en oeuvre lors de l'utilisation du catalyseur.

La température de lavage est généralement de 25 °C à la température d'ébullition du composé organique de lavage. Ce lavage se fait par mise en contact du catalyseur avec de l'eau ou avec le composé organique durant une période de 5 minutes à 2 heures. De préférence, l'étape de lavage ne dépasse pas 30 minutes. De manière particulièrement avantageuse, le lavage comprend une première étape de lavage par un composé organique et une deuxième étape de lavage par de l'eau.

Le procédé selon l'invention permet de restaurer quasi toute l'activité initiale du catalyseur par un traitement de courte durée.

Un contrôle du pH lors du traitement peut être avantageux. Cela permet en effet d'éviter la corrosion de l'équipement utilisé pour le traitement. En outre, cela permet, lorsque le catalyseur est dispersé dans un liant, d'éviter l'attaque de ce liant par les acides libérés lors du traitement. Un contrôle du pH permet également de limiter la décomposition de l'agent oxydant par des métaux libérés lors du traitement. Généralement, le pH est maintenu à une valeur d'au moins 2, en particulier d'au moins 4. Le pH ne dépasse pas habituellement 8, de préférence 7. En effet, des pH alcalins peuvent affecter l'activité du catalyseur. On opère de préférence à un pH maintenu dans l'intervalle de 2 à 8, plus particulièrement de 4 à 7. Le pH peut être contrôlé par ajout d'alcali, par exemple de la soude.

Le procédé selon l'invention s'applique aux catalyseurs de type silicalite au titane usagés, notamment ceux utilisés dans une réaction mettant en oeuvre du peroxyde d'hydrogène et un co-réactif organique, en particulier ceux utilisés dans des réactions d'époxydation d'oléfines, d'hydroxylation de composés aromatiques ou d'oxydation d'hydrocarbures saturés. Il s'applique plus particulièrement aux catalyseurs utilisés dans des réactions d'époxydation d'oléfines au moyen de peroxyde d'hydrogène. Il s'applique tout particulièrement aux catalyseurs utilisés dans la réaction d'époxydation du chlorure d'allyle en épichlorhydrine. En outre, le procédé peut être appliqué aux catalyseurs utilisés dans la réaction d'époxydation du propylène en oxyde de propylène au moyen de peroxyde d'hydrogène.

Lorsqu'il s'agit de catalyseurs utilisés dans des réactions d'époxydation d'oléfines, il peut s'avérer intéressant de recycler un effluent liquide provenant de la fabrication de l'époxyde et d'utiliser cet effluent pour la régénération du catalyseur. Ceci est particulièrement intéressant lorsque l'époxydation et la régénération sont réalisées au moyen du même agent oxydant, par exemple au

moyen de peroxyde d'hydrogène. L'effluent sortant de la fabrication de l'époxyde peut déjà contenir l'agent oxydant, à savoir la partie non consommée durant l'époxydation. On peut également ajouter à l'effluent une quantité d'agent oxydant.

L'invention concerne dès lors également un procédé de synthèse d'époxydes 5 par réaction entre une oléfine et du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur régénéré au moyen du procédé de régénération décrit plus haut, dans lequel un effluent liquide provenant de la synthèse d'époxydes est recyclé et utilisé pour la régénération du catalyseur.

L'invention se trouve plus amplement illustrée dans les exemples non 10 limitatifs suivants.

Exemple 1

On a disposé dans un réacteur de 125 ml muni d'une boucle de recirculation (volume total = 250 ml), 9,5 grammes de catalyseur de type silicalite au titane TS-1. Le réacteur a été alimenté en continu à un débit de 250 ml/heure par une 15 solution de chlorure d'allyle et de peroxyde d'hydrogène dans du méthanol (chlorure d'allyle/H₂O₂ = 2 mol/mol; concentration en H₂O₂ de 1,38 mol/kg) à la température de 25 °C. La vitesse linéaire de passage de la solution en recirculation dans le réacteur a été réglée à 1 m/min. La concentration en peroxyde d'hydrogène dans le mélange réactionnel soutiré a été mesurée par 20 iodométrie. Dès que le taux de conversion du peroxyde d'hydrogène fut de 25 % inférieur à celui obtenu après une heure de marche, le réacteur a été vidangé. Le catalyseur a été lavé par 250 ml de méthanol circulant en boucle dans le réacteur à un débit de 30 l/heure à une température de 65 °C durant 10 minutes. Après 25 vidange du méthanol, le catalyseur a été lavé de manière analogue par de l'eau à 75 °C. L'eau a été évacuée, puis le catalyseur a été traité de manière analogue par une solution aqueuse à 3,5 % en poids de peroxyde d'hydrogène à 85 °C durant 1 heure. La solution aqueuse a été vidangée et le réacteur a été à nouveau alimenté par la solution de chlorure d'allyle et de peroxyde d'hydrogène dans le méthanol, dans les conditions exposées ci-dessus.

30 11 cycles tels que celui décrit ci-dessus d'utilisation/régénération du catalyseur ont été effectués. A chaque cycle, l'activité du catalyseur régénéré a été mesurée en déterminant la quantité d'épichlorhydrine produite dans ces conditions avant que le taux de conversion du peroxyde d'hydrogène ne chute à nouveau de 25 % par rapport à sa valeur initiale mesurée après une heure de 35 marche. Une activité constante de 127 grammes d'épichlorhydrine a été observée lors de chacun des 11 cycles.

Exemple 2

L'exemple 1 a été répété mais en utilisant une solution liquide contenant 1,06 % de peroxyde d'hydrogène à une température de 86 °C. Le rendement en épichlorhydrine a été de 117 grammes.

5 Exemple 3 (de comparaison)

L'exemple 1 a été répété mais en utilisant comme solution liquide de l'eau exempte de peroxyde d'hydrogène, à 85 °C durant 1 heure. Le rendement en épichlorhydrine fut de 90 grammes.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de régénération d'un catalyseur de type silicalite au titane comprenant un traitement du catalyseur usagé avec une solution liquide caractérisé en ce que la solution liquide comprend au moins un agent oxydant choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, l'ozone et les composés peroxydés organiques.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur a été utilisé dans une réaction mettant en oeuvre du peroxyde d'hydrogène et un co-réactif organique.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, dans lequel le traitement est effectué en l'absence du co-réactif organique.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la solution liquide est une solution aqueuse contenant de 1 à 10 % en poids de peroxyde d'hydrogène.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le traitement se fait à une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition de la solution.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le traitement ne dure pas plus de 2 heures.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant, préalablement audit traitement, un lavage du catalyseur.
- 9 - Procédé selon la revendication 8, dans lequel le lavage est réalisé au moyen d'un composé organique.

10 - Procédé selon la revendication 9, dans lequel le lavage est réalisé au moyen de méthanol.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel l'alimentation en agent oxydant est réalisée par introduction continue ou par introduction discontinue de doses successives.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le pH est maintenu dans l'intervalle de 2 à 8, de préférence de 4 à 7.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, appliqué à un catalyseur de type silicalite au titane issu de la synthèse d'un époxyde par réaction 5 entre une oléfine et du peroxyde d'hydrogène.

14 - Procédé selon la revendication 13, appliqué à un catalyseur issu de la synthèse d'épichlorhydrine par réaction entre du chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène.

10 15 - Procédé selon la revendication 13, appliqué à un catalyseur issu de la synthèse d'oxyde de propylène par réaction entre du propylène et du peroxyde d'hydrogène.

15 16 - Utilisation d'un catalyseur de type silicalite au titane régénéré par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour la synthèse d'époxydes par réaction entre une oléfine et du peroxyde d'hydrogène.

17 - Utilisation selon la revendication 16, pour la synthèse d'épichlorhydrine par réaction entre du chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène.

20 18 - Utilisation selon la revendication 16, pour la synthèse d'oxyde de propylène par réaction entre du propylène et du peroxyde d'hydrogène.

19 - Procédé de synthèse d'époxydes par réaction entre une oléfine et du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur régénéré au moyen du procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel un effluent

liquide provenant de la synthèse d'époxydes est recyclé et utilisé pour la régénération du catalyseur.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/05688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J29/04 C07D301/12 B01J38/70 B01J29/90

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 35 239 A (BASF AG) 11 April 1996 see column 4, line 49 - line 55 ---	1,3,4
X	DE 44 25 672 A (BASF AG) 25 January 1996 see column 5, line 61 - line 67 ---	1,3,4
Y	EP 0 200 260 A (ENICHEM SINTESI) 5 November 1986 cited in the application see examples 10,11 ---	13-19
Y	EP 0 538 729 A (BASF AG) 28 April 1993 see example 1 ---	13-19
A	EP 0 267 362 A (MONTEDIPE SPA) 18 May 1988 ---	
A	EP 0 631 983 A (BASF AG) 4 January 1995 -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^a Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

23 January 1998

Date of mailing of the international search report

04/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 97/05688

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4435239 A	11-04-96	AU 3698995 A WO 9610535 A EP 0784593 A		26-04-96 11-04-96 23-07-97
DE 4425672 A	25-01-96	AU 2982295 A CA 2195574 A WO 9602323 A EP 0772491 A		16-02-96 01-02-96 01-02-96 14-05-97
EP 0200260 A	05-11-86	DK 184986 A,B, US 4859785 A US 4954653 A US 4701428 A		24-10-86 22-08-89 04-09-90 20-10-87
EP 0538729 A	28-04-93	DE 4135238 A DE 59205953 D ES 2084905 T JP 5221899 A US 5258555 A		29-04-93 15-05-96 16-05-96 31-08-93 02-11-93
EP 0267362 A	18-05-88	CA 1279068 A JP 1885922 C JP 6010181 B JP 63130575 A US 4794198 A		15-01-91 22-11-94 09-02-94 02-06-88 27-12-88
EP 0631983 A	04-01-95	DE 4322022 A		12-01-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar. Internationale No

PCT/EP 97/05688

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 6 B01J29/04 C07D301/12 B01J38/70 B01J29/90

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 CIB 6 B01J C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 44 35 239 A (BASF AG) 11 avril 1996 voir colonne 4, ligne 49 - ligne 55 ---	1, 3, 4
X	DE 44 25 672 A (BASF AG) 25 janvier 1996 voir colonne 5, ligne 61 - ligne 67 ---	1, 3, 4
Y	EP 0 200 260 A (ENICHEM SINTESI) 5 novembre 1986 cité dans la demande voir exemples 10, 11 ---	13-19
Y	EP 0 538 729 A (BASF AG) 28 avril 1993 voir exemple 1 ---	13-19
A	EP 0 267 362 A (MONTEDIPE SPA) 18 mai 1988 ---	
A	EP 0 631 983 A (BASF AG) 4 janvier 1995 -----	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 janvier 1998	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/02/1998
--	--

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thion, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 97/05688

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4435239 A	11-04-96	AU 3698995 A WO 9610535 A EP 0784593 A	26-04-96 11-04-96 23-07-97
DE 4425672 A	25-01-96	AU 2982295 A CA 2195574 A WO 9602323 A EP 0772491 A	16-02-96 01-02-96 01-02-96 14-05-97
EP 0200260 A	05-11-86	DK 184986 A,B, US 4859785 A US 4954653 A US 4701428 A	24-10-86 22-08-89 04-09-90 20-10-87
EP 0538729 A	28-04-93	DE 4135238 A DE 59205953 D ES 2084905 T JP 5221899 A US 5258555 A	29-04-93 15-05-96 16-05-96 31-08-93 02-11-93
EP 0267362 A	18-05-88	CA 1279068 A JP 1885922 C JP 6010181 B JP 63130575 A US 4794198 A	15-01-91 22-11-94 09-02-94 02-06-88 27-12-88
EP 0631983 A	04-01-95	DE 4322022 A	12-01-95